(19) 日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-309940 (P2004-309940A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

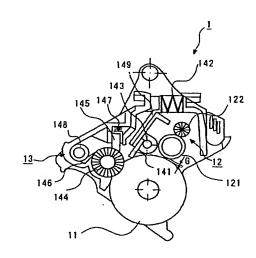
(51) Int.Cl. 7 GO3G 9/08 GO3G 5/04 GO3G 9/087 GO3G 15/02 GO3G 21/00	G03G G03G	9/08 9/08 37 9/08 37 5/04 15/02 1 C 請求 請求項の	75 2H134 2H200 2H200
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-106100 (P2003-106100) 平成15年4月10日 (2003.4.10)	(71) 出願人 0 4 5 7 7 7 7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	200006747 株式会社リコー 現京都大田区中馬込1丁目3番6号 00108121 仲理士 奥山 雄毅 小池 寿男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内 村上 栄作 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内 柳田 雅人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】画像形成装置及びこれに用いられるトナーとプロセスカートリッジ

# (57)【要約】

【課題】高い平均円形度を有するトナーを用いて、クリーニング性、転写率が良く、高品位の画像を安定して得ることができる画像形成装置及びこれに用いるプロセスカートリッジ、トナーを提供する。

【解決手段】像担持体 11 と、帯電装置 12 と、現像装置 13 と、トナー像を転写ベルト 60 により搬送される記録部材 100 に直接転写するか、または、転写ベルト上に 1 次転写した後記録部材 100 に 2 次転写する転写装置 6 と、クリーニングブレード 141 とブラシ状ローラ 144 を配置するクリーニング装置 14 とを備え、トナーの平均円形度  $\Psi$  が、 $0.93\sim0.99$  であって、像担持体 11 の摩擦係数  $\mu$  s が、摩擦係数  $\mu$  s  $\leq 3.6$   $-3.3 \times$  平均円形度  $\Psi$  の関係を満足する画像形成装置 200 である。



## 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

潜像を形成する像担持体と、

像担持体を帯電させる帯電装置と、

像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像を形成す る現像装置と、

トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接・ 転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記 録部材に2次転写する転写装置と、

クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置するクリ ーニング装置と を備える画像形成装置において、

前記トナーの平均円形度 ¥が、0.93~0.99であ って、

前記像担持体の摩擦係数μsが、摩擦係数μs≦3.6 -3. 3×平均円形度Ψ の関係を満足する ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項2】

請求項1に記載の画像形成装置において、

前記クリーニング装置は、ブラシ状ローラが500mN 持体に塗布する

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項3】

請求項1又は2に記載の画像形成装置において、

前記クリーニング装置は、脂肪酸金属塩がステアリン酸 亜鉛である

ことを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項4】

請求項1ないし3のいずれかに記載の画像形成装置にお

前記像担持体は、摩擦係数μsが0.4~0.1の範囲 にある

ことを特徴とする画像形成装置。

### 【請求項5】

請求項2ないし4のいずれかに記載の画像形成装置にお

前記クリーニング装置は、棒状の脂肪酸金属塩がフリッ カーバーを兼ねる

ことを特徴とする画像形成装置。

# 【請求項6】

請求項1ないし5のいずれかに記載の画像形成装置にお いて.

前記ブラシ状ローラは、導電性又は半導電性からなり、 像担持体の潜像の現像を行う画像形成時に、像担持体上 に残留するトナーの帯電極性と反対極性の直流電圧に交 流電圧の重畳させたバイアス電圧を印加させる

ことを特徴とする画像形成装置。

# 【請求項7】

請求項1ないし6のいずれかに記載の画像形成装置にお いて、

前記像担持体は、表面にフィラーを含む保護層を有する ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項8】

請求項7に記載の画像形成装置において、

前記像担持体は、前記保護層に含まれるフィラーが、ア ルミナである

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項9】

請求項1ないし8のいずれかに記載の画像形成装置にお 10 NT.

前記帯電部材と前記像担持体の間で形成される間隙は、 前記帯電部材がトナーと接触しない距離であって、80 μm以下である

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項10】

請求項1ないし9のいずれかに記載の画像形成装置にお いて、

前記トナーは、体積平均粒径(Dv)が3~8μmの範 囲にあり、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(D 以上の圧力で棒状の脂肪酸金属塩を掻き取った後、像担 20 n)との比(Dv/Dn)で定義される分散度が1.0 5~1. 40の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項11】

請求項1ないし10のいずれかに記載の画像形成装置に おいて、

前記トナーは、形状係数SF-1で100~180の範 囲にあり、かつ 形状係数SF-2で100~180の 範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項12】 30

請求項1ないし11のいずれかに記載の画像形成装置に おいて、

前記トナーは、紡錘形状であり、長軸と短軸との比(r 2/r1) が $0.5\sim0.8$ の範囲で、厚さと短軸との 比 (r3/r2) が0.7~1.0の範囲であって、長 軸r1>短軸r2≧厚さr3の関係を満足する

ことを特徴とする画像形成装置。

# 【請求項13】

請求項1ないし12のいずれかに記載の画像形成装置に 40 おいて、

前記トナーは、窒素原子を含む官能基を有するポリエス テルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含 むトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架 橋及び/又は伸長反応させるトナーである

ことを特徴とする画像形成装置。

# 【請求項14】

請求項1ないし13のいずれかに記載の画像形成装置に

前記トナーは、そのトナーが、シリカ及び/又はチタニ 50 アが添加されている

ことを特徴とする画像形成装置。

#### 【請求項15】

潜像を形成する像担持体と、、

帯電装置、現像装置、クリーニング装置の中から選択さ れる1以上の装置と が一体に支持されて、画像形成装 置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、

前記トナーは、平均円形度Ψが、0.93~0.99で あって、前記像担持体の摩擦係数 usとの間で、摩擦係 数μs≦3.6-3.3×平均円形度Ψ の関係を満足 する

ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

#### 【請求項16】

潜像を形成する像担持体と、像担持体を帯電させる帯電 装置と、像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像 を形成する現像装置と、トナー像を転写ベルトにより搬 送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベル ト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置 と、クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置する クリーニング装置とを備える画像形成装置に用いられる トナーにおいて、

前記トナーは、平均円形度Ψが、0.93~0.99で あって、前記像担持体の摩擦係数μsとの間で、摩擦係 数μs≦3.6-3.3×平均円形度Ψ の関係を満足 する

ことを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

### [0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシ ミリ等の電子写真方式の画像形成装置及びこれに用いる 30 プロセスカートリッジとトナーに関する。

## [0002]

# 【従来の技術】

従来、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ 等の電子写真方式の画像形成装置では、像担持体である 感光体の表面を帯電させて静電潜像を形成して画像形成 を行うことが知られている。

現在、画像形成装置における高画質化のためにトナーの 小粒径化及び高円形度化が進められている。これらを達 成するためには、従来用いられていた粉砕法では限界が 40 あるため、昨今ではさらなる小粒径、高円形度を達成す るために重合法によるトナーが採用されつつある。重合 法には懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等があり、 いずれも円形度の高いトナーの製造が可能である。

# [0003]

一方で、円形度の高いトナーは、クリーニング性が悪い ことが知られている。特に重合法で製造されたトナー は、真球に近いもの(平均円形度0.98以上)もあ り、通常粉砕トナーで採用されているクリーニングブレ ードでのクリーニング方法では、クリーニングすること 50 レードエッジに入力された場合でもブレードすり抜けの

は難しい。これは、ブレードのエッジに引っかからず転 がってしまうために、クリーニングブレードをトナーが すり抜けやすく、クリーニング不良が発生してしまうこ とによるものである。また、クリーニング方法としてブ レードクリーニングのほかにブラシクリーニング、磁気 ブラシクリーニング、静電ブラシクリーニング等があ り、クリーニング性能及びコスト面から、ブラシクリー ニングとプレードクリーニングを組み合わせる方式が一 般的であり、このような円形度の高いトナーの除去性能 10 を向上するために、数々の提案がなされている。

#### [0004]

例えば、特許文献1には、像担持体の導電性ブラシの上・ 流側にトナーと同極性の電荷を付与するクリーニング前 帯電装置を設け、上記導電性プラシに少なくともクリー ニング前帯電装置の電荷と逆極性のバイアスが含まれる バイアス印加手段を付加し必要に応じて、クリーニング・ 前帯電装置の配設位置と同一部位又はクリーニング前帯 電装置の下流側で且つ導電性ブラシの上流側にクリーニ ング前露光装置を設け、クリーニング前帯電装置にてト 20 ナーと同極性の電荷を像担持体に付与することにより、 像担持体表面に微量存在するキャリアの電荷を中和し、 キャリアと像担持体との付着力を低減させるようにした ものが提案されている。これによると、導電性ブラシに よって像担持体上のキャリアを確実に除去することがで きるとともに、ブレード部位へのキャリアの到達を回避 でき、ブレード部位での像担持体表面の傷付き現象をな くすことができるとされている。しかし、像担持体上の トナーの帯電量を増大させることは、トナーと感光体と の静電的な付着力が増大し、円形度の高いトナーに対し てはブレードクリーニングがしづらくなるという問題を 含有している。

# [0005]

また、特許文献2には、クリーニング装置にクリーニン グ用ブラシよりも感光体の回転方向の上流側であって、 転写装置よりも感光体の回転方向下流側に配置されたブ ラシに直流電圧及び交流電圧を互いに重畳させてブラシ に印加する直流電源及び交流電源を備えたものが提案さ れている。これによると、感光体の表面は残存した現像 剤と同じ極性にし、現像剤の感光体への静電的付着力が 弱めることができるためにクリーニング性が向上すると されている。しかし、この方法では、感光体の表面電位 を反転させるために感光体の寿命に影響を与えてしまう おそれがあるといった不具合が考えられる。

# [0006]

また、特許文献3には、クリーニングブレードのブレー ドエッジに混合粉体材料を塗布するようにしたものが提 案されている。これによると、画像形成装置使用初期段 階から像担持体とブレードエッジのニップに良好なトナ ーダムを形成させることができ、球形トナーが多量にブ

発生することがないとされている。しかし、トナー混合 粉体材料をブレードの表面に均一に付着させることが難 しく、耐久性の面からも困難な部分を含有していると考 えられる。

[0007]

【特許文献 1】

特開平5-107990号公報

【特許文献2】

特開平08-248849号公報

【特許文献3】

特開2000-267536号公報

[8000]

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑みなされたもので あり、高い平均円形度を有するトナーを用いて、クリー ニング性、転写率が良く、髙品位の画像を安定して得る ことができる画像形成装置及びこれに用いるプロセスカ ートリッジ、トナーを提供することを課題とするもので

[0009]

# 【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、請求項1に記載の発明は、 潜像を形成する像担持体と、像担持体を帯電させる帯電 装置と、像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像 を形成する現像装置と、トナー像を転写ベルトにより搬 送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベル ト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置 と、クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置する クリーニング装置と を備える画像形成装置において、 前記トナーの平均円形度Ψが、0.93~0.99であ って、前記像担持体の摩擦係数 μ s が、摩擦係数 μ s ≦ 3. 6-3. 3×平均円形度Ψ の関係を満足する画像 形成装置である。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の画像形成装 置において、前記クリーニング装置は、ブラシ状ローラ が500mN以上の圧力で棒状の脂肪酸金属塩を掻き取 った後、像担持体に塗布する画像形成装置である。

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の画像 形成装置において、前記クリーニング装置は、脂肪酸金 属塩がステアリン酸亜鉛である画像形成装置である。

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれか に記載の画像形成装置において、前記像担持体は、摩擦 係数 $\mu$ sが0.  $4\sim0$ . 1の範囲にある画像形成装置で ある。

請求項5に記載の発明は、請求項2ないし4のいずれか に記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置 は、棒状の脂肪酸金属塩がフリッカーバーを兼ねる画像 形成装置である。

[0010]

に記載の画像形成装置において、前記ブラシ状ローラ は、導電性又は半導電性からなり、像担持体の潜像の現 像を行う画像形成時に、像担持体上に残留するトナーの 帯電極性と反対極性の直流電圧に交流電圧の重畳させた バイアス電圧を印加させる画像形成装置である。

請求項7に記載の発明は、請求項1ないし6のいずれか に記載の画像形成装置において、前記像担持体は、表面 にフィラーを含む保護層を有する画像形成装置である。 請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の画像形成装 10 置において、前記像担持体は、前記保護層に含まれるフ ィラーが、アルミナである画像形成装置である。

請求項9に記載の発明は、請求項1ないし8のいずれか に記載の画像形成装置において、前記帯電部材と前記像 担持体の間で形成される間隙は、前記帯電部材がトナー と接触しない距離であって、80μm以下である画像形 成装置である。

# [0011]

請求項10に記載の発明は、請求項1ないし9のいずれ かに記載の画像形成装置において、前記トナーは、体積 20 平均粒径 (Dv) が3~8 μmの範囲にあり、体積平均 粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比(Dv/D n) で定義される分散度が1.05~1.40の範囲に ある画像形成装置である。

請求項11に記載の発明は、請求項1ないし10のいず れかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、形 状係数SF-1で100~180の範囲にあり、かつ 形状係数SF-2で100~180の範囲にある画像形 成装置である。

請求項12に記載の発明は、請求項1ないし11のいず れかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、紡 錘形状であり、長軸と短軸との比 (r 2/r 1) が 0. 5~0.8の範囲で、厚さと短軸との比 (r3/r2) が 0. 7~1. 0の範囲であって、長軸 r 1 >短軸 r 2 ≧厚さr3の関係を満足する画像形成装置である。

請求項13に記載の発明は、請求項1ないし12のいず れかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、窒 素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマ ー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含むトナー組成物 を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架橋及び/又は伸 40 長反応させるトナーである画像形成装置である。

請求項14に記載の発明は、請求項1ないし13のいず れかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、そ のトナーが、シリカ及び/又はチタニアが添加されてい る画像形成装置である。

# [0012]

請求項15に記載の発明は、潜像を形成する像担持体 と、帯電装置、現像装置、クリーニング装置の中から選 択される1以上の装置と が一体に支持されて、画像形 成装置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、前 請求項6に記載の発明は、請求項1ないし5のいずれか 50 記トナーは、平均円形度単が、0.  $93 \sim 0$ . 99であ

って、前記像担持体の摩擦係数 µ s との間で、摩擦係数 us≦3.6-3.3×平均円形度Ψ の関係を満足す るプロセスカートリッジである。

#### [0013]

請求項16に記載の発明は、潜像を形成する像担持体 と、像担持体を帯電させる帯電装置と、像担持体上の潜 像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、 トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接 転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記 録部材に2次転写する転写装置と、クリーニングブレー 10 ドとブラシ状ローラを配置するクリーニング装置14と を備える画像形成装置に用いられるトナーにおいて、前 記トナーは、平均円形度Ψが、0.93~0.99であ って、前記像担持体の摩擦係数 µ s との間で、摩擦係数 µ s ≦ 3. 6-3. 3×平均円形度Ψ の関係を満足す るトナーである。

# [0014]

# 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明す る。

図1は、本発明の一実施形態である画像形成装置の構成 を示す概略図である。図2は、図1における画像形成装 置の画像形成部の構成を示す概略図である。この画像形 成装置200は、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シ アン(C)、ブラック(K)の各色の画像を形成するた めの4つの画像形成部1Y、1M、1C、1Kを備え る。画像形成部 1 Y、1 M、1 C、1 Kは、それぞれ、 像担持体11Y、11M、11C、11Kと、帯電装置 12、現像装置13、クリーニング装置14とを備えて いる。また、各画像形成部1Y、1M、1C、1Kの配 30 置は、各像担持体11Y、11M、11C、11Kの回 転軸が平行になるように且つ記録部材100移動方向に 所定のピッチで配列するように、設定されている。

画像形成部1Y、1M、1C、1Kの上方には、光源、 ポリゴンミラー、 $f - \theta$ レンズ、反射ミラー等を備え、 画像データに基づいて各像担持体11Y、11M、11 C、11Kの表面にレーザ光を走査しながら照射する光 書込装置2が、下方には記録部材100を担持して各画 像形成部1Y、1M、1C、1Kの転写部を通過するよ うに搬送する転写搬送ベルト60を有するベルト駆動装. 置としての転写装置6が配置されている。転写装置6の 側方には定着装置7、排紙トレイ8等が備えられられて いる。定着装置7は、内部に発熱体を有する加熱ローラ と従動ローラによって張架された定着ベルトと、内部に 発熱体を有する加圧ローラとからなるベルト定着方式の 定着装置7である。

画像形成装置200下部には、記録部材100が載置さ れた給紙カセット3、4を備えている。また、画像形成 Fが備えられている。この他、トナー補給容器TCが備 えられ、図示していない廃トナーボトル、両面・反転ユ ニット、電源ユニットなども二点鎖線で示したスペース Sの中に備えられている。

#### [0016]

画像形成部1は、図2に示すように、像担持体11、帯 電装置12、図示されない現像装置13、クリーニング 装置14が一体になっている。

また、この画像形成装置200に用いられるトナーとし ては、平均円形度Ψが0.93~0.99の範囲にあ る。トナーの平均円形度が 0.93未満と低い場合は、 高転写率又は転写によるチリのない高品位の画像が得ら れにくい。平均円形度が0.99を越えると、球形化処 理に多くの時間が必要になり、また、分級で廃棄する量 が増加して生産性が低くなり実用的ではない。

トナーの平均円形度は、光学的に粒子を検知して、投影・ 面積の等しい相当円の周囲長で除した値である。具体的 には、フロー式粒子像分析装置 (FPIA-2100: 東亜医用電子株式会社製)を用いて、容器中に予め不純 固形物を除去した水100~150mL中に分散剤とし て界面活性剤を $0.1\sim0.5$ mLを加え、さらに、測 定試料を0.1~9.5 g程度を加える。試料を分散し た懸濁液を超音波分散器で約1~3分間分散処理を行 い、分散液濃度を3,000~10,000個/μLに してトナーの形状及び分布を測定する。

## [0017]

このようなトナーは、乾式粉砕で製造されるトナーで は、熱的又は機械的に球形化処理する。熱的には、例え ば、アトマイザーなどに熱気流とともにトナー母体粒子 を噴霧することで球形化処理を行うことができる。ま た、機械的にはボールミル等の混合機に比重の軽いガラ ス等の混合媒体とともに投入して攪拌することで、球形 化処理することができる。ただし、熱的球形化処理では 凝集し粒径の大きいトナー母体粒子又は機械的球形化処 理では微粉が発生するために再度の分級工程が必要にな る。また、水系溶媒中で製造されるトナーでは、溶媒を 除去する工程で強い攪拌を与えることで、形状を制御す ることができる。

## [0018]

さらに、トナーの平均円形度Ψと像担持体11の摩擦係 数μsとの間では、摩擦係数μs≦3.6-3.3×平 均円形度Ψ の関係が成立する。

トナーの平均円形度が大きくなると、現像電界又は転写 電界に忠実に対応して現像又は転写されるために高品位 の画像が形成され、さらに、高転写率が得られる。しか し、その反面、像担持体11上のトナーは転がりやすく なり、クリーニングブレード141と像担持体11との 間隙に潜り込んでしまうためクリーニング不良が発生す ることがある。また、像担持体11の摩擦係数が小さく 装置200側面から手差しで給紙を行う手差しトレイM 50 なると、トナーとの付着力が小さくなり、高転写率が得

られる。さらに、像担持体11上に留まって回転するよ りも小さな力で像担持体11から引き離すことができる ために、クリーニング性が向上する。しかし、その反 面、像担持体11上でのトナー像が磁気ブラシによる掻 き取り力で後端がかすれるなどの画像の品位が低下す る。

そこで、高品位の画像、高転写率とクリーニング性を向 上させるために、トナーの平均円形度ΨがO.93~ 99で、像担持体11の摩擦係数µsがµs≦0. 4であって、トナーの平均円形度Ψと像担持体11の摩 擦係数 μ s ≥ の間では、摩擦係数 μ s ≦ 3. 6 - 3. 3 ×平均円形度Ψ の関係が成立させることで、上述の問 題点を解決することができた。摩擦係数μsが、これよ りも大きくなると、平均円形度が0.93~0.99の トナーで、クリーニング不良が発生する。

# [0019]

さらに、像担持体11の摩擦係数は、0.5以下、さら に、0.4~0.1の範囲にすることが好ましい。摩擦 係数が0.5以下にすることで、クリーニングブレード 141との摩擦が大きくなるのを抑え、クリーニングブ レード141の変形又はめくれ、クリーニングブレード 141の振動による鳴きの発生を抑制することができ る。さらに、0. 4以下、さらに0. 3以下が一層好ま しい。一方、摩擦係数が0.1未満になると、クリーニ ングブレード141との間で滑りすぎて像担持体11上 のトナーのクリーニングブレード141をすり抜けるク リーニング不良が発生する。

# [0020]

ここで、像担持体11の摩擦係数は以下のように、オイ ラーベルト方式にて測定した。図3は、像担持体の摩擦 係数の測定方法を説明するための図である。この場合、 ベルトとして中厚の上質紙を紙すきが長手方向になるよ うにして像担持体11のドラム円周1/4に張架し、ベ ルトの一方に例えば0.98N(100gr)の荷重を 掛け、他方にフォースゲージを設置してフォースゲージ を引っ張り、ベルトが移動した時点での荷重を読み取っ て、摩擦係数 $\mu$ s=2/ $\pi$ ×1n (F/0.98) (但 し、μ:静止摩擦係数、F:測定値) に代入して算出す る。なお、この画像形成装置200における像担持体1 1の摩擦係数は、画像形成によって定常状態になったと きの値をいう。これは、像担持体11の摩擦係数は、画 像形成装置200に配設される他の装置の影響を受ける ために、画像形成直後の摩擦係数の値から変化する。し かし、A4版記録紙で1,000枚程度の画像形成によ り摩擦係数の値はほぼ一定の値となる。したがって、こ こにいう摩擦係数とは、この定常状態における一定にな ったときの摩擦係数をいう。

### [0021]

この画像形成装置200におけるクリーニング装置14

4、廃トナー回収コイル148を配設する。クリーニン グブレード141及びブラシ状ローラ144は、転写後 に残留する像担持体11上のトナーをクリーニングす

10

クリーニングブレード141の材質は、フッ素ゴム、シ リコーンゴム、ウレタンゴム等のエラストマーを用い る。特に、ウレタンゴムを含むウレタンエラストマー が、耐摩耗性、耐オゾン性、耐汚染性の観点から好まし い。さらに、クリーニングブレード141は、支持部材 149に貼着してクリーニング装置14に配設される。 支持部材149は特に限定されないが、金属、プラスチ ック、セラミック等を用いることができる。支持部材1 49にある程度の強度がかかるため金属板が好ましく、 特に、SUS等の鋼板、アルミニウム板、リン青銅等の 銅板を用いることが好ましい。 クリーニングブレード1 41を支持部材149に貼着する方法としては、支持部 材149に接着剤を塗布し貼り合わせ加熱又は加圧して 接着する方法等を用いることができる。さらに、この支 持部材に係合するブレード加圧スプリング142によっ て、ブレード回動支点143を中心に回動可能になって おり、一定の圧力で像担持体11に付勢される。

#### [0022]

ウレタンエラストマーに、さらに、補強剤(カーボンブ ラック、クレー)、軟化剤(パラフィンオイル)、耐熱 性向上剤(三酸化アンチモン)、着色剤(酸化チタン) を加えることができる。このクリーニングブレード14 1は、以下のようにして製造される。 クリーニングブレ ード141用の成形型を準備し、ポリインシアネートと ポリオールと硬化剤とを容器内で混合撹拌し、調製す る。これを、成形型内に注入し、熱をかけて硬化反応さ せて硬化させ、次いで脱型して、ウレタンゴム組成物を 得る。このウレタンゴム組成物を切断等によりブレード 状に切断し、端部を加工してブレード状の成形品を製造

### [0023]

また、このクリーニング装置14におけるクリーニング ブレード141は、硬度 (JIS-A) が、65~85 度の範囲が好ましい。硬度が65未満ではクリーニング ブレード141の変形が大きくトナー等のクリーニング 40 が困難になり、硬度が85を越えるとクリーニングプレ ード141先端に割れが発生することがある。クリーニ ングプレード141は、厚さが0.8~3.0mmで、 突き出し量が3~15mmの範囲にあることが好まし い。また、このクリーニング装置14におけるクリーニ ングブレード141は、均一な当接角度と当接圧を維持 するために、支持部材149に固定又は一体成形されて いることが好ましい。

さらに、クリーニング装置14に備えるときのクリーニ ングプレード141の当接圧は、10~60gf/cm は、クリーニングブレード141、ブラシ状ローラ14 50 の範囲にあることが好ましい。当接圧が10gf/cm

11

未満では2 µ m未満のトナーのクリーニングが困難であ り、60gf/cmを越えるとクリーニングブレード先 端がめくれたりやバウンディングが生じやすくなり、ビ ビリ等のクリーニング不良が生じやすくなって、クリー ニング性が低下する。当接角度は、当接位置の接線から 5~25度の範囲になることが好ましい。当接角度が5 度未満ではトナーのすり抜けによるクリーニング不良が 発生しやすく、25度を越えるとクリーニング時にプレ ードまくれが生じることがある。クリーニングブレード 141の像担持体11への食い込み量は、0.1~2. 0mmの範囲にあることが好ましい。0.1mm未満で は、クリーニングブレード141と像担持体11の接触 する面積が小さく、トナーがすり抜けるクリーニング不 良が生じ、2.0mmを越えると像担持体11との摩擦 力が大きくなりブレードめくれやバウンディングが生じ やすくなる。また、ブレードの振動による鳴き、ビビリ 等のクリーニング不良が生ずる。

### [0024]

また、この画像形成装置200に配設されるクリーニン グ装置14は、ブラシ状ローラ144を備え、像担持体 11の残留トナーをクリーニングする。トナー像を記録 部材100に転写した後に、像担持体11表面に付着し た残留トナーのクリーニングを行い、クリーニング不良 の発生を防止する。さらに、ブラシ状ローラ144によ ってクリーニングされた残留トナーは、フリッカーによ って除去され、本体カバー6内部に溜まった除去トナー を回収コイル148によって廃トナーとして廃トナーボ トルに蓄える。ブラシ状ローラ144は、電極を兼ねる 金属製の芯金にブラシの長さ5.0 (mm)、太さ3デ ニールの導電性又は半導電性の樹脂繊維を200,00 0 (本/inch2) となるようにパイル地にしたテー プをスパイラル状に巻き付ける。ブラシ状ローラ144 は、像担持体11の回動方向とは同方向に所定の周速度 をもって接触しながら回動するようになっている。ブラ シの樹脂繊維としては、ナイロン樹脂の他に、ポリエス テル樹脂、ポリプロピレン等が挙げらる。耐久性、効果 の持続性の点からナイロン樹脂製のものが好ましい。ま た、電気抵抗の調整のために、カーボンブラック、銅又 はアルミニウム等の金属粉末を添加する。ブラシの植毛 形態には大別して直毛状とループ状があり、効果の面で 多少の違いがあるもののいずれも使用可能である。

# [0025]

また、ブラシ状ローラ144の芯金には電源から電圧が 印加されるようになっており、静電的な力によりクリー ニングを行うことができる。これによって、残留トナー のクリーニングを効率的に行うことができる。

像担持体11上の潜像の現像を行う画像形成時には、像 ム、ステアリン酸カルシの担持体11上に残留するトナーの帯電極性と反対の極性 ム、ステアリン酸亜鉛、スを有した所定の直流電圧に交流電圧の重畳させたバイア る。特に、劈開性が大きくス電圧を印加して、残留トナーを静電的にブラシ状ロー 50 アリン酸亜鉛が好ましい。

ラ144に付着させてクリーニングする。また、非画像 形成時には、ブラシ状ローラ144に残留トナーーの極 性とは反対の極性を有した所定の直流電圧を印加するよ うにしている。これにより、トナーの量が少ないとき は、像担持体11に対して印加するバイアス電圧を必要 最小限に抑え、像担持体11の長寿命化を図ることがで

#### [0026]

きる。

また、このブラシ状ローラ144は、図2に示すよう に、500mN以上の圧力を掛けた固化されて棒状にし た脂肪酸金属塩のコーティングバー145に衝突させ て、ブラシに脂肪酸金属塩をこすりつけて、ブラシ状ロー ーラ144を回動させて、次に、像担持体11に衝突さ せて、像担持体11に脂肪酸金属を塗布する。衝突させ る方向は、同一方向の回転で行うことが好ましい。 ブラ シから像担持体11に塗布された脂肪酸金属塩は、クリ・ ーニングブレード141で押圧されてクリーニングブレ ード141と像担持体11表面に一様な膜を形成する。 摩擦する双方に脂肪酸金属塩の膜を形成することで摩耗 することなく、なめらかに滑らせることができる。この 塗布する脂肪酸金属塩の量によって、像担持体11の摩 擦係数を調整することができる。さらに、膜の一部は、 トナーに付着してクリーニングされ、クリーニング装置 14に廃トナーとして回収される。したがって、像担持 体11の摩擦係数を保つためには、一定量の脂肪酸金属 塩を供給しなければならない。

また、500mN未満では、ブラシ状ローラ144につく脂肪酸金属塩の量が少ないために、像担持体11表面に塗布される脂肪酸金属塩の量が少なく、像担持体11の摩擦係数を下げることができない。そこで、コーティングバー145を、図2に示すように、バー加圧スプリング147を設けて、ブラシ状ローラ144に押しつけ、500mN以上の圧力で接触させて、脂肪酸金属塩を像担持体11に塗布する。

### [0027]

脂肪酸金属塩としては、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが挙げられる。また、それらの金属塩としてはアルミニウム、マンガン、コバルト、鉛、カルシウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、リチウム、ナトリウム、ストロンチウムなどが挙げられる。なかでもパルミチン酸金属塩、たとえばパルミチン酸マグネシウムなど、またステアリン酸金属塩、たとえばステアリン酸マルミチン酸アルシウム、ステアリン酸・ステアリン酸がシウム、ステアリン酸・ステアリン酸・ステアリン酸がよと、摩擦係数を低減させるステリン酸・特に、劈開性が大きく、摩擦係数を低減させるステリン酸・対すましい。

# [0028]

また、ブラシ状ローラ144には、ブラシ状ローラスク レーパが当接されていて、このスクレーパは、ブラシ状 ローラ144に対して所定の侵入量で配置され、クリー ニングローラ2が像担持体11から除去した残留トナー をブラシ状ローラ144から掻き落すフリッカーの役目 を果たしている。スクレーパブレード4は、厚さ0.2 (mm)、自由長4 (mm) のシート状のPETシート を用いる。

# [0029]

ここでは、ブラシ状ローラスクレーパを設けずに、固化 された脂肪酸金属塩のコーティングバー145をフリッ カーとして用いることができる。図4は、コーティング バーとブラシ状ローラの構成を示す概略図である。コー ティングバー145のプラシ状ローラ144に対して侵 入量(1)を大きくすると、ブラシ状ローラ144の負 荷が大きく、初期的にはトナーのクリーニング性が良好 であるが、毛倒れが発生して耐久性が低下する。逆に、 コーティングバー145のブラシ状ローラ144に対し て侵入量(1)を小さくすると、ブラシ状ローラ144 内のトナーのクリーニング性が悪く、初期的にクリーニ ング不良などの問題が発生する。ブラシ状ローラ144 に対しての侵入量 (1) は、これらの問題のない範囲で 適宜決定する。

### [0030]

また、この画像形成装置200は、前記像担持体11が 表面にフィラーを含む保護層114を有する。図5は、 本発明の積層型像担持体の構成を示す概略断面図であ る。導電性支持体111上に電荷発生材料を主成分とす る電荷発生層112と、電荷輸送材料を主成分とする電 30 荷輸送層113とからなる感光層115が積層形成され ている。また、表層として保護層114が形成されてい る。像担持体11の保護層は、感光層115の保護及び 耐久性の向上を目的に、フィラーを含有する。保護層1 14に添加するフィラーとしては酸化チタン、シリカ、 アルミナ、マグネシア等の白色金属酸化物の微粉末を用 いることができる。この中でも、特にアルミナが好まし い。このようにフィラーを含有させることで、樹脂によ る保護層114の強度・硬度を高くして、押圧されたク リーニングブレード141との間のトナーによる研摩を 抑えることができる。 さらに、像担持体11表面である 保護層114上には脂肪酸金属塩が塗布されて摩擦係数 を低くすることで、トナーが滑りやすくなり研摩力を小 さくすることで、像担持体11の寿命を延ばすことがで きる。

# [0031]

また、フィラーの平均粒径は、0.1~0.8 µ mの範 囲であることが好ましい。フィラーの平均粒径が大きす ぎる場合には、露光光が保護層114で散乱されるた め、解像力が低下し画像品質が低下する。また、フィラ 50 ト樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性又は熱硬化

一の平均粒径が小さすぎると、保護層の強度・硬度が高 くすることができず、耐摩耗性を向上させることができ ない。また、白色度が大きい方が、レーザ光の減衰を少 なくすることができる。

保護層114に添加されるフィラーの量は、好ましくは 10~40wt%、より好ましくは20~30wt%で ある。フィラーの量が、10wt%未満では摩耗が大き く耐久性に劣り、40wt%を越えると、レーザ光の減 衰が大きくなり感度低下、また、電気抵抗が大きくなる ことで電位減衰が小さくなり、残留電位が上昇するため 望ましくない。

保護層114は、フィラーとバインダー樹脂を適当な溶 媒を用いて分散し、分散液をスプレーコート法により感 光層115上に塗布することで形成できる。保護層11 4に用いるバインダー樹脂、溶媒としては、電荷輸送層 113と同様の材料を使用することができる。保護層1 14の膜厚は、3~10μmが望ましい。保護層114 には、電荷輸送材料や、酸化防止剤等を添加することも できる。

# [0032]

保護層114の他に、導電性支持体111は、体積抵抗 10<sup>10</sup>Ω c m以下の導電性を示すもの、例えば、アル ミニウム、ステンレス等の金属を管状に加工したもの、 あるいはニッケル等の金属をエンドレスベルト状に加工 したもの等が用いられる。

電荷発生層112は、電荷発生材料を主成分とする層で あり、電荷発生材料の代表的なものとしては、モノアゾ 顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、フタロシアニン 系顔料等が挙げられる。これらの電荷発生材料をポリカ ーボネート等のバインダー樹脂とともに、テトラヒドロ フラン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散し、分 散液を塗布することにより形成する。塗布は、浸漬塗工 法やスプレーコート法等により行う。電荷発生層112 の膜厚は、通常は $0.01\sim5\mu m$ 、好ましくは0.1 $\sim 2 \mu \text{ m} \text{ c}$  mod  $\sim 2 \mu \text{ m}$ 

# [0033]

電荷輸送層113は、電荷輸送材料及びバインダー樹脂 をテトラヒドロフラン、トルエン、ジクロルエタン等の 適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥する ことにより形成できる。また、必要により可塑剤やレベ リング剤等を添加することもできる。電荷輸送材料とし て、クロルアニル、プロムアニル、テトラシアノエチレ ン、テトラシアノキノジメタン等の電子輸送材料とオキ サゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾー ル誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェニルヒドラ ゾン類、αーフェニルスチルベン誘導体等の正孔輸送材 料とが挙げられる。

電荷輸送材料と共に電荷輸送層113に使用されるバイ ンダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアリレー 性樹脂が挙げられる。電荷輸送層 1 1 3 の厚さは、5  $\sim$  3 0  $\mu$  m の範囲で所望の感光体特性に応じて適宜選択すればよい。

また、像担持体11には、導電性支持体111と感光層 115との間に下引き層を形成することができる。

#### [0034]

また、この画像形成装置200は、帯電部材としての帯電ローラ121と像担持体11の間で形成される間隙は、接触しない距離であって、80μm以下にする。図6は、像担持体と帯電部材の構成を示す概略図である。帯電ローラ121の形状は、特に限定されず、半円柱状で固定されて配設されていても良い。また、帯電ローラ121の形状が円柱状で、両端をギア又は軸受で回転可能に支持されていても良い。このように、帯電ローラ121は、像担持体11への最近接部から、像担持体11移動方向の上下流に漸次離間する局面で形成されていると、像担持体11をより均一に帯電させることができる。とくに、、円柱状の形状で、曲面を有することで均一な像担持体11の帯電が可能になる。

# [0035]

像担持体11上に現像後に残留するトナーは、像担持体11に対向して設けられるクリーニング装置14によりクリーニングされるが、完全に除去するのは困難であり、極わずかのトナーがクリーニング装置14を通過し、帯電装置12へと搬送されてくる。像担持体11上に脂肪酸金属塩の膜が形成されており、トナーが像担持体11に押圧されているクリーニングブレード141をすり抜けるときに、トナー表面に脂肪酸金属塩が付着する。トナーの粒径が間隙Gより大きいと、トナーと帯電ローラ121が接触して、帯電ローラ121を面に脂肪酸金属塩が付着する。帯電ローラ121表面に不均一に脂肪酸金属塩が付着し、放電むらが発生し、形成される画像は濃度むら等の異常画像になる。従って、間隙Gは濃度むら等の異常画像になる。だって、間隙Gは、画像形成装置200に用いられるトナーの最大粒径よりも大きいことが好ましい。

また、帯電ローラ121と像担持体11により形成される空間が狭くなり、放電空間で形成された放電生成物はこの空間内に滞留するために、画像形成後も放電空間に多量に残留し、像担持体11の経時劣化を促進する原因になる。従って、放電エネルギーを小さくして放電生成 40 物の生成を少なくし、かつ、空気が滞留しない程度の空間を形成することが好ましい。そのために、間隙Gは、80 $\mu$ m以下であって、20 $\sim$ 50 $\mu$ mの範囲にすることが好ましく、少なくとも、用いられるトナーの最大粒径よりも大きいことが好ましい。

# [0036]

帯電ローラ121は、中心に金属製芯金による軸部、その外側に中抵抗層と最外層に表面層とを有する本体部からなる構造をしている。軸部は、例えば、直径が8~20mmのステンレス。アルミニウムの高い剛性と適額性

を有している金属製又は $1\times10^3\Omega$ ・cm以下、好ましくは $1\times10^2\Omega$ ・cm以下で高い剛性を有する導電性の樹脂等で構成される。中抵抗層は、 $1\times10^5\Omega$ ・cm $\sim1\times10^9\Omega$ ・cm $\sim4$ 位の標底抗率で、 $1\sim2$ mm程度の厚さにすることが好ましい。表面層は、 $1\times10^5\Omega$ ・cm $\sim1\times10^{10}\Omega$ ・cm $\sim4$ 位抵抗率で、 $10\mu$ m程度の厚さが好ましい。表面層の体積抵抗率は、中抵抗層の電気抵抗率より高くすることが好ましい。【0037】

16

10 また、本発明の画像形成装置は、トナーの体積平均粒径 D v は、小さい方が細線再現性を向上させることができるために、大きくとも8μm以下のトナーを用いる。しかし、粒径が小さくなるとクリーニング性が低下するために、小さくとも3μm以上が好ましい。特に、2μm以下のトナーが20%以上存在すると、磁性キャリア又は現像ローラの表面に現像されにくい微小粒径のトナーが多くなるために、その他のトナーにおける磁性キャリアまたは現像ローラとの接触・摩擦が不十分となり逆帯電性トナーが多くなり、地肌汚れが生じ画像品位が低下する。

#### [0038]

また、体積平均粒径Dvと数平均粒径Dnとの比(Dv/Dn)で表される粒径分布は、 $1.05\sim1.40$ の範囲であることが好ましい。粒径分布をシャープにすることで、トナー帯電量分布が均一になり、地肌かぶりの少なくすることができる。Dv/Dnが1.40を越えると、トナーの帯電量分布も広くなるために高品位な画像を得るのが困難になる。Dv/Dnが1.05未満にするには、製造が困難であり、実用的ではない。トナーの粒径は、コールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて、測定するトナーの粒径に対応させて測定用穴の大きさが $50\mu$ mのアパーチャーを選択して用い、50,000個の粒子の粒径の平均を測定することによって行った。

### [0039]

また、トナーは、円形度のうち形状係数SF-1が10 0以上180以下の範囲にあり、形状係数SF-2が1 00以上180以下の範囲にあることが好ましい。図7 は、形状係数SF-1、形状係数SF-2を説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。形状係数 SF-1は、トナー形状の丸さの割合を示すものであり、下記式(2)で表される。トナーを2次元平面に投 影してできる形状の最大長MXLNGの二乗を図形面積 AREAで除して、100 $\pi$ /4を乗じた値である。 SF-1={ $(MXLNG)^2/AREA$ } × (1.00 $\pi$ /4) ……式(2) SF-1の値が100の場合トナーの形状は真球となり、SF-1の値が大きくなるほど不定形になる。

らなる構造をしている。軸部は、例えば、直径が8~2 また、形状係数SF-2は、トナーの形状の凹凸の割合 0mmのステンレス、アルミニウムの高い剛性と導電性 50 を示すものであり、下記式(3)で表される。トナーを

2次元平面に投影してできる図形の周長 P E R I の二乗 を図形面積AREAで除して、100π/4を乗じた値 である。

 $SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100 \pi)$ /4) ……式(3)

SF-2の値が100の場合トナー表面に凹凸が存在し なくなり、SF-2の値が大きくなるほどトナー表面の 凹凸が顕著になる。

形状係数の測定は、具体的には、走査型電子顕微鏡(S -800:日立製作所製) でトナーの写真を撮り、これ 10 を画像解析装置(LUSEX3:ニレコ社製)に導入し て解析して計算した。

## [0040]

トナーの形状が球形に近くなると、トナーとトナー又は 像担持体11との接触が点接触になるために、トナー同 士の吸着力が弱くなり、その結果流動性が高くなり、ま た、トナーと像担持体11との吸着力が弱くなって、転 写率が高くなる。しかし、クリーニングブレード141 と像担持体11の間隙に入り込んで、クリーニングブレ ード141がトナーの上を容易に通過するようになる。 したがって、トナーの形状係数SF-1とSF-2は1 00以上がよい。また、SF-1とSF-2が大きくな ると、画像上にトナーが散ってしまい画像品位が低下す る。このために、SF-1は180を越えない方が好ま しく、SF-2は180を越えない方が好ましい。

# [0041]

さらに、この画像形成装置200に用いるトナーは、紡 錘形状を有するものであってもよい。 図7は、本発明の トナーの外形形状を示す概略図であり、図7 (a) はト ナーの外観であり、図7(b)はトナーの断面図であ る。図7(a)では、X軸がトナーの最も長い軸の長軸 r1を、Y軸が次に長い軸の短軸r2を、Z軸に最も短 い軸の厚さ r 3を表し、長軸 r 1>短軸 r 2≧厚さ r 3 の関係を有している。

このトナーは、長軸と短軸との比(r2/r1)が0. 5~0.8で、厚さと短軸との比(r3/r2)が0. 7~1.0で表される紡錘形状を有している。長軸と短 軸との比(r2/r1)が0.5未満では、真球形状か ら離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性 および転写効率が劣るため高品位な画像が得られにく

長軸と短軸との比 (r2/r1)が0.8を越えると、 球形に近づくために、低温低湿の環境下では、特に、ク リーニング不良が発生することがある。また、厚さと短 軸との比(r3/r2)が0.7未満では、扁平形状に 近く、不定形トナーのようにチリは少ないが、球形トナ ーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸と の比 (r 3 / r 2) が 1. 0 では、 長軸を回転軸とする 回転体となる。これに近い紡錘形状にすることで不定形 方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効 率、チリ防止、クリーニング性の全てを満足する形状と なる。

18

# [0042]

この紡錘形状トナーは、トナーの長軸 r 1 の平均値が 5 ~9 µ mの範囲であって、短軸 r 2 の平均値が 2 ~ 6 µ mの範囲であって、かつ、厚さr3の平均値が2~6μ mの範囲で、長軸r1>短軸r2≥厚さr3の関係を満 足することが好ましい。

トナーの長軸 r 1が5μm未満では、クリーニング性が 低くなりクリーニングブレード141によるクリーニン グが困難である。トナーの長軸 r 1 が 9 μ m を越える と、磁性キャリアと混合する際に粉砕されることがあ る。粉砕された微粒径トナーが磁性キャリア表面に付着 すると、他のトナーとの摩擦帯電を阻害するためにトナ 一帯電量分布が広くなり、かぶり等の地肌汚れが発生す る。前述した粉砕される現象は磁性キャリアにかえて現 像ローラでも発生する。トナーの短軸 r 2 が 2 μ m未満 では、現像における細線再現性及び転写における転写率 が低くなる。また、磁性キャリアと混合する際に粉砕さ 20 れやすくなる。トナーの短軸 r 2 が 6 μ mを越えると、 クリーニング性が低くなりクリーニングプレード141 によるクリーニングが困難である。また、トナーの厚さ r3が2μm未満では、磁性キャリアと混合する際に粉 砕されやすくなる。トナーの厚さr3が6μmを越える と、真球形状に近くなるために、静電現像方式・静電転 写方式でチリ等の画質劣化が発生することがある。 なお、これまでのトナーの大きさは、走査型電子顕微鏡

(SEM) で、視野の角度を変え、その場観察しながら 測定した。

## [0043]

トナーの形状は、製造方法により制御することができ る。例えば、乾式粉砕法によるトナーは、トナー表面も 凸凹で、トナー形状が一定しない不定形になっている。 この乾式粉砕法トナーであっても、機械的又は熱的処理 を加えることで真球に近いトナーにすることができる。 懸濁重合法、乳化重合法により液滴を形成してトナーを 製造する方法によるトナーは、表面が滑らかで、真球形 に近い形状になることが多い。初めに微粒径トナーを製 造し、これを凝集させることでジャガイモ形状のように 凸凹のある不定形にすることができ、また、溶媒中の反 応途中で攪拌して剪断力を加えることで楕円又は扁平形 状にすることができる。

真球形状のトナーはクリーニング性が低い。これは、ト ナー表面が滑らかなことから像担持体11上のトナーは 転がりやすく、クリーニングプレード141と像担持体 11との間隙に潜り込んでしまうためである。特に、湿 式重合法による真球形状のトナーはその表面に凸凹が少 ないために、クリーニング不良が生じることがある。こ ・扁平形状でもなく真球形状でもない形状であって、双 50 の点で、紡錘形状のトナーにすることで、球形トナーに

比べ、像担持体11上で転がりやすい回転軸 (図7のX 軸) が限定されているためクリーニングの容易なトナーを得ることができる。

#### [0.044]

また、静電転写方式では、像担持体11上の真球形状のトナーは、その表面が滑らかで、粉体流動性がよく、かつトナー粒子同士、あるいはトナー粒子と像担持体11との付着力が小さいことから、電気力線の影響を受けやすく、また、電気力線に沿って忠実に転写しやすいために転写率が高くなる。しかし、記録部材100が像担持体11から離れる時に、像担持体11と記録部材100の間に高電界が生じ(バースト現象)、記録部材100及び像担持体11上のトナーが乱されて、記録部材100上にトナーのチリが発生する。電気力線の影響を受けやすい真球トナーは、チリの発生が多く発生し画像品位を低下させる。

また、不定形トナー及び扁平トナーでは、凸凹があってトナーの電気力線の影響を受けにくく、電気力線に沿って転移しにくいために転写率が低くなる。しかし、トナー粒子同士の付着力が大きく、記録部材100に転移したトナードットは外力などによって壊れにくく、バースト現象によるチリの発生が抑えられる。

紡錘形状のトナーは、その表面は滑らかで適度な流動性をもつために電気力線の影響を受けやすく電気力線に沿って忠実に転移しやすいために転写率が高くなる。 さらに、紡錘形状では、転がりやすい回転軸が限られているため、バースト現象によって記録部材100上のトナードットからトナー粒子が飛び散りにくいため、高品位の画像を得ることができる。

## [0045]

また、静電現像方式では、磁性キャリアあるいは現像ロ ーラ上の真球形状のトナーでは、電気力線の影響を受け やすく、また、静電潜像の電気力線に沿って忠実に現像 される。微小な潜像ドットを再現する際には緻密で均一 なトナー配置をとりやすいために細線再現性が高くなる が、接触現像方式では、像担持体11上の現像されたト ナーは磁気ブラシあるいは現像ローラで摺擦されて動い てしまうためにチリ等の画質劣化が発生しやすい。 磁性キャリアあるいは現像ローラ上の不定形トナー及び 扁平トナーでは、粉体流動性が悪く、潜像の電気力線が 個々のトナー粒子に対して、スムースに作用しないこと から、現像時にトナードットを形成する際に整然と配置 されないために忠実な現像が困難で細線再現性が低い。 紡錘形状トナーは、適度に調整された粉体流動性を持つ ことから、静電潜像の電気力線に沿って忠実に現像され るために細線再現性が高く、像担持体11上の現像され たトナーは磁気ブラシあるいは現像ローラで摺擦されて も動きにくいので、チリ等の画質劣化の少ない高品位の 画像を得ることができる。

# [0046]

**寺所 2 0 0 4 - 3 0 9 9 4 (** 

このトナーは、トナーの表面にその表面を保護する物質 が固定されていることが必要である。このトナーの形状 は紡錘形状であり、転がりやすい回転軸が限られてお り、図7でいうX軸となる。よって、キャリアまたは現 像ローラ上、あるいは像担持体11上で、このトナーは もっぱらX軸によって回転することになる。よって、図 7の斜線を引いた部分が他との接触によって劣化しやす いという課題があった。具体的には、トナーの劣化した 部分から、ワックスのような低軟化物質がしみだして、 キャリア、現像ローラ、像担持体11、接触帯電手段を 汚染させてしまうことになる。そこでトナー表面を保護 するためのトナー表面を保護する保護物質として、ホウ・ 素、けい素、チタン、ジルコニウム、タングステンの炭 化物、チタン、ホウ素、ジルコニウムの窒化物等の硬質 材料粉末があげられる。これらのトナー表面保護物質 は、トナー表面に固定することで、トナー表面保護物質・ がトナー表面から遊離して、キャリア、現像ローラ、像 担持体11、接触帯電手段等に付着したり、それらを傷 つけたるのを防止する。そのためには、一般的な外添剤 混合装置(条件)よりも強い外力を与えなければならな

本発明では、トナー表面を保護する保護物質として、上 記以外に、荷電制御剤を使用することができる。トナー の表面を保護するのと同時に、トナーの表面に積極的に 摩擦帯電機能を持たせて、摩擦帯電の安定化が図れるか らである。これらを併せて使用しても良い。

## [0047]

また、以下にこのトナーの構成と構成する材料について説明する。

30 このトナーは、表面に荷電制御剤が被覆固着されているが、トナーバインダー、着色剤、離型剤を有するトナーであって、トナー表面近傍に離型剤が存在し、表面に荷電制御剤とともに有機微粒子が被覆固着され、かつ、表面に外添剤が添加されていることが好ましい。

トナーバインダーとしては、変性されたポリエステルを用いることが好ましい。

変性ポリエステルとしてはポリステル樹脂中にエステル 結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂 中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合など で結合した状態をさす。例えばポリエステル末端をエス テル結合以外のもので反応させたもの。具体的には末端 に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能 基を導入し活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性 したものをさす。

### [0048]

変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、50 ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物で

かつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソ シアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上 記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、ア ミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げら れ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基で ある。

## [0049]

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および 3価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、 (1-1) 単独、または(1-1) と少量の(1-2) の混合 物が好ましい。ジオール (1-1) としては、アルキレ ングリコール (エチレングリコール、1,2-プロピレ ングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4 ーブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど); アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコー ル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコー ル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコー ル、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);脂 環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、 水素添加ビスフェノールAなど):ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノー ルSなど);上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイ ド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチ レンオキサイドなど)付加物;上記ビスフェノール類の アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレ ンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが 挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~ 12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の アルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいもの 30 はビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、お よびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの 併用である。3価以上のポリオール(1-2)として は、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロール プロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールな ど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールP A、フェノールノボラック、クレゾールノボラックな ど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオ キサイド付加物などが挙げられる。

# [0050]

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1) および3価以上のポリカルボン酸(2-2) が挙げ られ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2 -2) の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1) と しては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン 酸、セバシン酸など);アルケニレンジカルボン酸(マ レイン酸、フマール酸など) : 芳香族ジカルボン酸 (フ タル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカ ルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好まし 50 耐ホットオフセット性が悪化する。

いものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸 および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9 ~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロ メリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボ ン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級 アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、 イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1) と反応させてもよい。

10 ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の比率は、水 酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、通常2/1~1/1、 好ましくは $1.5/1\sim1/1$ 、さらに好ましくは1. $3/1 \sim 1.02/1$  である。

# [0051]

(12)

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシ アネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメ チレンジイソシアネート、2、6-ジイソシアナトメチ ルカプロエートなど);脂環式ポリイソシアネート(イ ソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイ 20 ソシアネートなど) : 芳香族ジイソシアネート(トリレ ンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネー トなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α, α,  $\alpha$ ',  $\alpha$ ' --  $\tau$  トラメチルキシリレンジイソシアネート など):イソシアヌレート類:前記ポリイソシアネート をフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどで ブロックしたもの;およびこれら2種以上の併用が挙げ られる。

ポリイソシアネート (3) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常5 /1~1/1、好ましくは4/1~1. 2/1、さらに 好ましくは2. 5/1~1. 5/1である。 [NCO] / [OH] が5を超えると低温定着性が悪化する。 [N CO] のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウ レア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化す る。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート(3) 構成成分の含有量 は、通常0.5~40wt%、好ましくは1~30wt

%、さらに好ましくは2~20wt%である。0.5w t%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するととも に、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。 また、40 w t %を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分 子当たりに含有するイソシアネート基は、通常1個以 上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましく は、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未 満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、

\*\* アミン類(B) としては、ジアミン(B1)、3価以上 のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、ア ミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1~B5のアミノ基をプロックしたもの(B6) など が挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジア ミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミ ン、4,4'ジアミノジフェニルメタンなど);脂環式 ジアミン (4, 4'ージアミノー3, 3'ジメチルジシ クロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホ ロンジアミンなど) ;および脂肪族ジアミン (エチレン ジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジ アミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレ ンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルア ニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピル メルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)とし ては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙 げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記B1~B5のアミン類とケトン 類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル ケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリ ン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のう ち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合 物である。

# [0053]

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合を共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合を含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

[0054].

24

このウレア変性ポリエステル(i)は、ワンショット 法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリ エステル (i) の重量平均分子量は、通常10,000 以上、好ましくは20,000~10,000,00 0、さらに好ましくは30,000~1,000,00 0である。この時のピーク分子量は1,000~10, 000で1,000未満では伸長反応しにくくトナーの 弾性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化す る。また10,000以上では定着性の低下や粒子化や 粉砕において製造上の課題が高くなる。ウレア変性ポリ エステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポ リエステル (i i) を用いる場合は特に限定されるもの。 ではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平 均分子量でよい。ウレア変性ポリエステル(i)単独の 場合は、数平均分子量は、通常20,000以下、好ま しくは1,000~10,000、さらに好ましくは 2,000~8,000である。20,000を超える と低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢 性が悪化する。

#### [0055]

20

このトナーは、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 単独使用だけでなく、このポリエステル (i) と 共に変性されていないポリエステル (ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。ポリエステル (ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。ポリエステル (i) としては、ポリエステル (i) のポリエステル成分と同様なポリオール

(1) とポリカルボン酸(2) との重縮合物などが挙げ、 られ、好ましいものもポリエステル(i)と同様であ る。また、ポリエステル (ii) は無変性のポリエステ ルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されて いるものでもよく、例えばウレタン結合で変性されてい てもよい。ポリエステル (i) とポリエステル (i i) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐 ホットオフセット性の面で好ましい。従って、ポリエス テル (i) のポリエステル成分とポリエステル (i i) は類似の組成が好ましい。ポリエステル(ii)を含有 させる場合ポリエステル(i)とポリエステル(ii) 40 の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5 /95~30/70、さらに好ましくは5/95~25 / 75、特に好ましくは 7 / 93~20 / 80 である。 ポリエステル (i) の重量比が5wt%未満では、耐ホ ットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低 温定着性の両立の面で不利になる。ポリエステル (i i) のピーク分子量は、通常1,000~10,00 0、好ましくは2,000~8,000、さらに好まし くは2,000~5,000である。1,000未満で は耐熱保存性が悪化し、10,000を超えると低温定 50 着性が悪化する。ポリエステル (i i) の水酸基価は5

以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~1 20、特に好ましくは20~80である。5未満では耐 熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。ポリエ ステル(i i)の酸価は1~5好ましくは2~4であ る。離型剤に高酸価ワックスを使用するためバインダー は低酸価バインダーが帯電や高体積抵抗につながるので 2成分トナーにはマッチしやすい。

#### [0056]

このトナーは、トナーバインダーのガラス転移点(T g) は40~70℃、好ましくは55~65℃である。 ガラス転移点が40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪 化し、ガラス転移点が70℃を超えると低温定着性が不 十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存によ り、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転 移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

#### [0057]

また、このトナーは、トナー表面近傍に離型剤が存在す ることが好ましい。これは、トナーバインダー、特に、 変性されたポリエステルにおける極性基の結合部分が離 型剤との界面において負吸着を起こし、極性の低い離型 20 剤を安定して分散させることができる。さらに、特に、 トナー組成物を有機溶剤に溶解/又は分散し、水系媒体 中で分散させてトナー粒子を得る場合に、極性の高い結 合部分が水と若干の親和性を示してトナー表面付近に選 択的に移行するものの、離型剤粒子が表面に露出するの を妨げることができる。トナー内部に分散して存在する 離型剤のうち、特に離型剤がトナーの表面近傍に全離型 剤の80個数%以上分散して存在することにより、定着 時に十分な離型剤が染み出すことが可能となり、定着オ イルを必要としない、いわゆるオイルレス定着が特に光 30 沢のあるカラートナーにおいても可能となり、さらに通 常の使用条件下ではトナーの表面に存在する離型剤が少 ないため、耐久性、安定性や保存性にも優れる。

トナーの表面から内部に1μmまでの領域に存在する離 型剤の占める面積が、5%よりも少ない場合には、耐オ フセット性が不十分になることがあり、また、40%よ りも多い場合には、耐熱性や、耐久性の面で不十分にな

このトナー中に存在する離型剤分散径の分布は0.1~  $3 \mu m$ の粒子が70個数%以上、より好ましくは $1 \mu m$ ~2 µ mの粒子が 7 0 個数%以上である。 0. 1 µ mよ り小さい粒子が多いと、充分な離型性を発現できない。 また、3μmより大きい粒子が多いと、凝集性を示して 流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばか りか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著し く低下させてしまう。また、離型剤の分散状態を制御す るためには、離型剤の媒体中での分散のエネルギーのコ ントロールと、適切な分散剤の添加により達成すること ができる。離型剤は定着時に速やかにトナー表面にしみ 50 像担持体11や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤

出る事によって目的を達成する。酸価が高いと離型剤と しての機能が低下するので、離型剤としての機能を確保 するには、酸価値5KOHmg/g以下の酸価を有した 脱遊離脂肪酸カルナバワックス、ライスワックス、モン タン系エステルワックス、エステルワックスを用いるこ とが特に好ましい。

26

### [0059]

また、トナーの表面は、更に有機微粒子で覆い固着させ ることにより、離型剤が定着時にのみ染み出すように効 10 果を付与することが可能となり、現像装置での攪拌など によるハザードに対して、トナー表面から離型剤が染み 出すことによるトナーの帯電性劣化などの不具合が解消 される。有機微粒子で表面を被覆固着させる方法として は、特に均一に被覆する方法として、微小粒径の樹脂微 粒子をトナー表面に被覆させ、加熱融着する方法や、液 中で被覆させる方法などがあるが、特に限定されるもの ではない。

#### [0060]

また、このトナーは、流動性や現像性、帯電性を補助す るための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いる ことができる。特に、疎水性シリカおよびまたは疎水性 チタニアが好ましい。この無機微粒子の一次粒子径は、  $5m\mu\sim 2\mu m$ であることが好ましく、特に $5m\mu\sim 5$ 00mμであることが好ましい。また、BET法による 比表面積は、20~500m<sup>2</sup>/gであることが好まし い。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~ 5 w t % であることが好ましく、特に 0.01~2.0 w t %であることが好ましい。

その他の無機微粒子の具体例としては、例えば、アルミ ナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン 酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸 化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ 土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アン チモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バ リウム、炭酸パリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、 窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他 高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合 や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、 メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体や 40 シリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合 系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

# [0061]

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上 げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防 止することができる。例えばシランカップリング剤、シ リル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリン グ剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム 系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコー ンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例え ばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステア リン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレ ート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳 化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを 挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布 が狭く、体積平均粒径が 0. 01から1μmのものが好 ましい。

#### [0062]

この他にこのトナーの着色剤としては、公知の染料及び 顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグ ロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエ ロー (10G、5G、G)、カドミュウムイエロー、黄 色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、 オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、 R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バル カンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレー キ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローB GL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛 20 朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッ ド、アンチモン朱、パーマネントレッド4尺、パラレッ ド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリ ンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリア ントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンB S、パーマネントレッド (F2R、F4R、FRL、F RLL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベル カンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、 リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリ リアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、 ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボル ドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボ ンマルーンライト、ポンマルーンメジアム、エオシンレ ーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリ ザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマ ルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロ ンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベ ンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレン ジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブル ーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルー 40 レーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニン ブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノ ンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレッ トレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオ レット、アントラキノンバイオレット、クロムグリー ン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラ ルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリ ーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、 マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、

アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボ ン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量は トナーに対して通常1~15wt%、好ましくは3~1 0 w t %である。

28

#### [0063]

また、着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとし て用いることもできる。 マスターバッチの製造または マスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂とし ては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他に ポリスチレン、ポリpークロロスチレン、ポリビニルト ルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体:スチレ ンーp.-クロロスチレン共重合体、スチレンープロピレ・ ン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチ レンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル 酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合 体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンー・ アクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸 メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合 体、スチレンーメタクリル酸プチル共重合体、スチレン -α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケ トン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレ ンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリル ーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、 スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン 系共重合体;ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメ タクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ エチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹 脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミ ド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジ ン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族叉は脂環族炭化 水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラ フィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して 使用できる。

### [0064]

30

マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを 高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得 る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高める ために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフ ラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペース トを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂 側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着 色剤のウエットケーキをそのまま用いる事ができるため 乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練す るには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく 用いられる。

# [0065]

以下に、このトナーの製造方法について説明する。 本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、 50 水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能 な溶剤としては、アルコール (メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類 (メチルセルソルブなど)、低級ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトンなど) などが挙げられる。

本発明では、水系媒体中でイソシアネート基を有するポ リエステルプレポリマー (A) をアミン (B) と反応さ せることにより、ウレア変性ポリエステル (UMPE) を得ることができる。水系媒体中でウレア変性ポリエス テル等の変性ポリエステルやプレポリマー(A)からな る分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体 中にウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプ レポリマー (A) からなるトナー原料の組成分を加え て、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。 プレポリマー (A) と他のトナー組成物である(以下ト ナー原料と呼ぶ) 着色剤、着色剤マスターバッチ、離型 剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系 媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あ らかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混 合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本 20 発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他 のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成さ せる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた 後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子 を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加する こともできる。

## [0066]

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2\sim20~\mu$  mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1,  $000\sim30$ , 000 r p m、好ましくは5,  $000\sim20$ , 000 r p mである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1\sim5$ 分である。分散時の温度としては、通常 $0\sim15$ 0 $\mathbb C$ (加圧下)、好ましくは $40\sim98\mathbb C$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー

(A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で 好ましい。

### [0067]

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)のポリエステルを含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2,000重量部、好ましくは100~1,000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2,000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

[0068]

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体には、乳化、分散するための各種の分散剤が用いられる。 このような分散剤には、界面活性剤、無機微粒子分散 剤、ポリマー微粒子分散剤等が包含される。

30

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、αーオレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性荊、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやNーアルキルーN、Nージメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

0 (0069)

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いる ことにより、非常に少量でその効果をあげることができ る。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するア ニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオ ロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオ クタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オ メガーフルオロアルキル (C6~C11) オキシ] -1 ーアルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル (C6~C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、 30 フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸及び金 属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C1 3) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4~C 12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタ ンスルホン酸ジエタノールアミド、NープロピルーNー (2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホン アミド、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホ ンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフル オロアルギル (C6~C10) -N-エチルスルホニル グリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6~C1 6) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

[0070]

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、10503、104、105、112、123A、123B、3

06A、501、201、204、(トーケムプロダク ツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオ ス社製)などが挙げられる。

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121 (旭硝子社製)、フロラードFC-135 (住友3M社製)、ユニダインDS-202 (ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸価チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いることができる。

#### [0071]

また、微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1μm、及び3μm、スチレン微粒子0.5μm及び2μm、スチレンーアクリロニトリル微粒子ポリマー1μm、(PB-20OH(花王製)SGP(総研)、テクノポリマーSB(積水化成品工業)、SGP-3G(総研)ミクロパール(積水ファインケミカル))等がある。

また、上記の無機分散剤、微粒子ポリマーと併用して使 用可能な分散剤としては、高分子系保護コロイドにより 分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メ タクリル酸、α-シアノアクリル酸、α-シアノメタク リル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイ ン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基 を含有する (メタ) アクリル系単量体、例えばアクリル 酸β-ヒドロキシエチル、メタクリル酸β-ヒドロキシ エチル、アクリル酸βーヒドロキシプロビル、メタクリ ル酸β-ヒドロキシプロピル、アクリル酸γ-ヒドロキ シロピル、メタクリル酸γーヒドロキシプロピル、アク リル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロビル、メタクリル 酸3-クロロー2-ヒドロキシプロピル、ジエチレング リコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコー ルモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル 酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N ーメチロールアクリルアミド、Nーメチロールメタクリ ルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコー ルとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニ ルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、また はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物 のエステル類、例えば酢酸ピニル、プロピオン酸ピニ ル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミ

32 ロライド メタク

ール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### [0072]

得られた乳化分散体(反応物)から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことで30 紡錘形状のトナー粒子が作製できる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできる。溶剤を使用した場合は、変性ポリエステル(プレポリマー)のアミンによる伸長および/または架橋反応後、得られた反応物から、溶媒(溶30 剤)を常圧または減圧下で除去する。

### [0073]

この溶媒除去条件により、トナーの形状を適宜調整できる。くばみを適切な径に調整するためには、分散剤の他、脱溶剤条件を設定することが必要で、その条件としては、水系媒体中に乳化分散させた液の油相固形分を5~50%にし、脱溶剤温度が10~50℃でさらに脱溶剤時間をトナーの脱溶剤時の滞留時間として30分位以内にする必要がある。これは油相中に含有される溶剤が短時間で蒸発するため、低温化で比較的油相が硬くかつ、弾性的な油相に不均衡な体積収縮が起こったと考えられる。油相固形分が50%超の場合は蒸発溶剤が少なく体積収縮の起こる条件が低下し5%未満については生産性が著しく低下する。時間についても長くなると体積収縮が発生しにくくなるので球形化してくる。しかし上記の条件は絶対的な条件ではなく、温度、脱溶剤時間をバランスさせることも必要になる。

# [0074]

のエステル類、例えば酢酸ピニル、プロピオン酸ピニ さらに、トナー組成物を含む分散媒体の粘度を低くするル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミ ために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)ド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロ 50 のポリエステルが可溶の溶剤を使用することもできる。

溶剤を用いた方が粒度分布をシャープにできる点で好ま しい。溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが 除去を容易にする点から好ましい。溶剤としては、例え ば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化 メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリ クロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モ ノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、 酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ トンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることが できる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒お 10 よび塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホ ルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。 プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、 通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好 ましくは25~70部である。

## [0075]

伸長および/または架橋反応時間は、例えば、プレポリ マー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、 通常10分~40時間、好ましくは2~24時間であ る。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40 ~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用 することができる。具体的にはジブチルチンラウレー ト、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。な お、伸長剤及び/又は架橋剤としては、前記したアミン 類(B)が用いられる。

# [0076]

本発明においては、伸長及び/又は架橋反応後の分散液 (反応液) からの脱溶媒に先立ち、該分散液を内部に邪 魔板や壁表面に突起物のない攪拌槽で攪拌する形状制御 工程を設け、ここで強い攪拌力で液攪拌を行った後、1 0~50℃で脱溶媒を行うのが好ましい。この溶剤除去 前の液攪拌によりトナー形状が制御可能となる。水系媒 体中に乳化分散させさらに伸張反応させた乳化液を脱溶 剤前に邪魔板や突起物がない攪拌槽にて温度30~50 ℃の強い攪拌力で攪拌しトナー形状が紡錘形状であるこ とを確認した後、脱溶剤温度10~50℃で脱溶剤を行 う。本条件は絶対的な条件ではないので条件を適宜選択 する必要があるが、乳化分散後伸長反応させた後攪拌槽 にて強い攪拌力でシェアーを与えることにより紡錘形状 40 が作られる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等が 乳化液の粘度を下げることにより、さらに強い攪拌力が 加わり真球形状から紡錘形状に変化していった。このよ うに、トナーの体積平均粒径Dv、個数平均径Dn、そ の比D٧/Dn、紡錘形状の比率等は、例えば、水層粘 度、油層粘度、樹脂微粒子の特性、添加量等を調整する ことによりコントロールすることができる。

### [0077]

このトナーは、二成分現像剤として用いることができ

く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 100重量部に対してトナー1~10重量部が好まし い。磁性キャリアとしては、粒子径20~200μm程 度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キ ャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被 覆材料としては、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコー ン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を 被覆樹脂中に含有させてもよい。

また、このトナーはキャリアを使用しない一成分現像方 式の磁性トナー又は非磁性トナーとしても用いることが できる。

# [0078]

以下に、本画像形成装置200の動作について、図1に 基づいて説明する。

給紙カセット3、4あるいは手差しトレイMFから給送 された記録部材100は、図示しない搬送ガイドにガイ ドされながら搬送ローラで搬送され、レジストローラ対 5が設けられている一時停止位置に送られる。このレジ ストローラ対5により所定のタイミングで送出された記 20 録部材100は、転写搬送ベルト60に担持され、各画 像形成部1Y、1M、1C、1Kに向けて搬送され、各 転写部を通過する。各画像形成部1Y、1M、1C、1 Kの像担持体11Y、11M、11C、11K上で現像 された各トナー像は、それぞれ各転写部で記録部材10 0に重ね合わされ、上記転写電界やニップ圧の作用を受 けて記録部材100上に転写される。この重ね合わせの 転写により、記録部材100上にはフルカラートナー像 が形成される。一方、トナー像転写後の像担持体11 Y、11M、11C、11Kの表面は、クリーニング装 置14によりクリーニングされ、更に除電されて次の静 電潜像の形成に備えられる。また、フルカラートナー像 が形成された記録部材100は、定着装置7でこのフル カラートナー像が定着された後、切換ガイドDの回動姿 勢に対応して、第一の排紙方向Bまたは第二の排紙方向 Cに向かう。第一の排紙方向Bから排紙トレイ8上に排 出される場合、画像面が下となった、いわゆるフェース ダウンの状態でスタックされる。一方、第二の排紙方向 Cに排出される場合には、図示していない別の後処理装 置(ソータ、綴じ装置など)に向け搬送させるとか、ス イッチバック部を経て両面プリントのために再度レジス トローラ対5に搬送される。

# [0079]

また、本発明のプロセスカートリッジは、少なくとも、 像担持体11と、帯電装置、現像装置、クリーニング装 置14の中から選択される1以上の装置とが一体に支持 されて、画像形成装置200に着脱可能なプロセスカー トリッジにおいて、用いられるトナーの平均円形度Ψが 0. 93~0. 99であって、摩擦係数μs≦3. 6-3. 3×平均円形度Ψの関係を満足することによって、 る。この場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良 50 平均円形度Ψが大きいトナーであっても、像担持体11

(19)

35

の摩擦係数を小さくすることで、クリーニング性を向上 させ、髙品位の画像を得ることができる。

## [0080]

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の画像形成装置では、トナ 一形状と像担持体の摩擦係数を制御することで、転写性 を向上させ、さらに、クリーニング性を向上させ、地汚 れ等の発生のない、高品位の画像を得ることができる。 また、帯電部材を汚すこがないので、むらのない高品位 の画像を得ることができる。また、像担持体・クリーニ 10 11Y、11M、11C、11K 各像担持体 ングブレードの寿命を延ばすことができる。

また、本発明のトナーでは、転写率を向上させ、忠実な 転写性を得ることができる。また、本発明のプロセスカ ートリッジでは、像担持体・クリーニングブレードの寿 命を延ばすことで、プロセスカートリッジの耐久性をよ くすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である画像形成装置の構成 を示す概略図である。

【図2】図1における画像形成装置の画像形成部の構成 20 を示す概略図である。

【図3】像担持体の摩擦係数の測定方法を説明するため の図である。

【図4】コーティングバーとブラシ状ローラの構成を示 す概略図である。

【図5】本発明の積層型像担持体の構成を示す概略断面 図である。

【図6】像担持体と帯電部材の構成を示す概略図であ る。

【図7】形状係数SF-1、形状係数SF-2を説明す 30 100 記録部材 るためにトナーの形状を模式的に表した図である。

【図8】 本発明のトナーの外形形状を示す概略図であ り、図8 (a) はトナーの外観であり、図8 (b) はト ナーの断面図である。

# 【符号の説明】

1 画像形成部

1Y、1M、1C、1K 画像形成部

2 光書込装置

3、4 給紙カセット

5 レジストローラ対

6 転写装置

60 転写ベルト

61~68 支持ローラ

7 定着装置

8 排紙トレイ

11 像担持体

111 導電性支持体

112 電荷発生層

113 電荷輸送層

114 保護層

115 感光層

12 帯電装置

121 帯電ローラ (帯電部材)

122 帯電ローラクリーニングブラシ

13 現像装置

14 クリーニング装置

141 クリーニングブレード

142 ブレード加圧スプリング

143 ブレード回動支点

144 ブラシ状ローラ

145 コーティングバー

146 ブラシ状ローラスクレーパー

147 バー加圧スプリング

148 廃トナー回収コイル

149 支持部材

200 画像形成装置

A ベルト走行方向

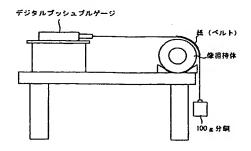
B 第1の排紙方向

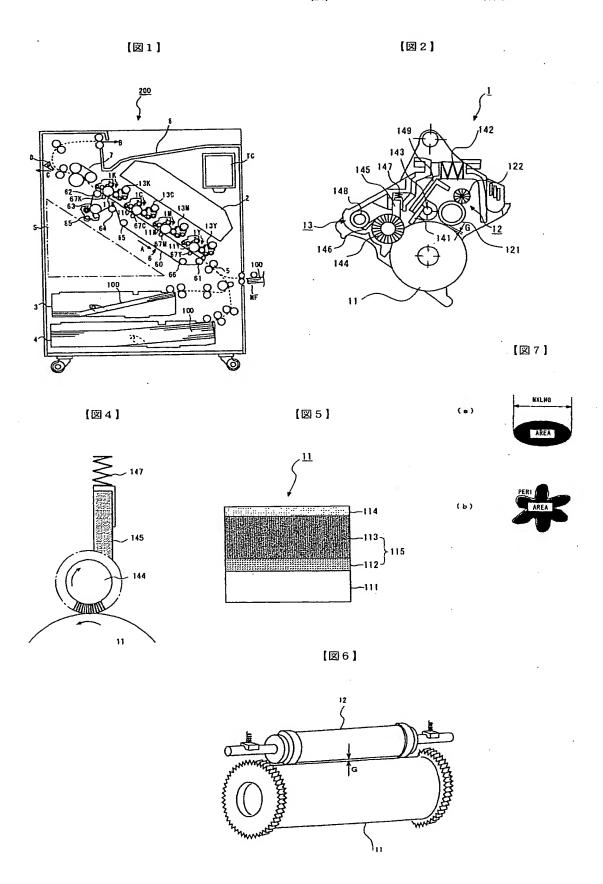
C 第2の排紙方向

D 切換ガイド

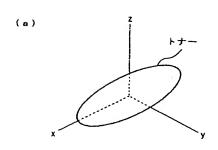
G 間隙

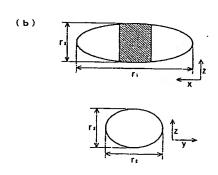
[図3]





【図8】





# フロントページの続き

(51) Int. CI. 7

FΙ

テーマコード (参考)

G 0 3 G 21/10

G O 3 G 21/00

G 0 3 G 21/00 3 1 8

G 0 3 G 21/00 3 1 4

GO3G 9/08 331

(72) 発明者 新谷 剛史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 熊谷 直洋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 三瓶 敦史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 冨田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 長島 弘恭

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 川隅 正則

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 内谷 武志

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 CA08 CB07 CB13 EA05

2H068 AA28

2H134 GA01 GB02 HB01 HB03 HB07 HB13 HB16 HB17 HB18 HD01

HD05 HD06 HD11 JA02 KA20 KD16 KF01 KF05 KG01 KG03 KG07 KG08 KH01 LA01

2H200 GA12 GA23 GA34 GA44 GA47 GB12 GB13 HA13 HA28 HB12 HB22 LA38